

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-292878
(P2003-292878A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 D 147/00		C 0 9 D 147/00	4 J 0 3 8
4/00		4/00	5 F 0 5 8
5/25		5/25	5 G 3 0 5
149/00		149/00	
H 0 1 B 3/30		H 0 1 B 3/30	M
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2003-9635 (P2003-9635)
(22) 出願日 平成15年1月17日 (2003. 1. 17)
(31) 優先権主張番号 特願2002-23205 (P2002-23205)
(32) 優先日 平成14年1月31日 (2002. 1. 31)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(72) 発明者 吉田 祐司
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内
(72) 発明者 国見 信孝
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内
(74) 代理人 100093285
弁理士 久保山 隆 (外2名)

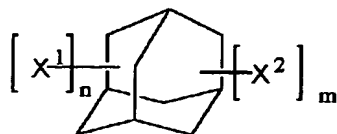
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁膜形成用塗布液

(57) 【要約】

【課題】 比誘電率が低い絶縁性能に優れた絶縁膜を形成し得る絶縁膜形成用塗布液を提供する。

【解決手段】 [1] 式 (1) で示される化合物及び式 (1) で示される化合物を重合して得られる樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなることを特徴とする絶縁膜形成用塗布液。



(1)

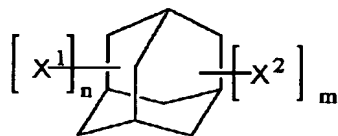
[2] [1] 記載の塗布液を基板に塗布し、熱処理することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

[3] [1] 記載の塗布液を基板に塗布し、熱処理を行い、3次元架橋することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)で示される化合物及び式(1)で示される化合物を重合して得られる樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなることを特徴とする絶縁膜形成用塗布液。

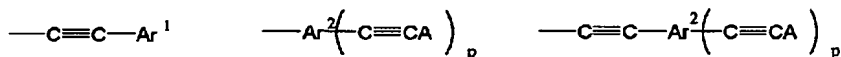


(1)

(式中、 X^1 は、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、式(2)で示される1価の有機基、または式(3)で示される1価の有機基を表わし、互いに同一でも異なってもよく、 X^2 は、水素原子またはハロゲン原子を表わすか、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキコシ基、フェノキシ基、または置換されていてもよいアリール基を表わし、複数の場合は互いに同一でも異なってもよく、 n は2～16の整数を表わし、 $m=16-n$ である。)

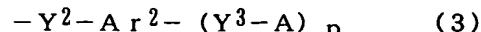
$$-Y^1-Ar^1 \quad (2)$$

(式中、 Y^1 は、炭素数2～6のアルケニレン基または *



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 A 、 p は、前記と同じものを表す。)

* 炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 Ar^1 は置換されていてもよいアリール基を表わす。)

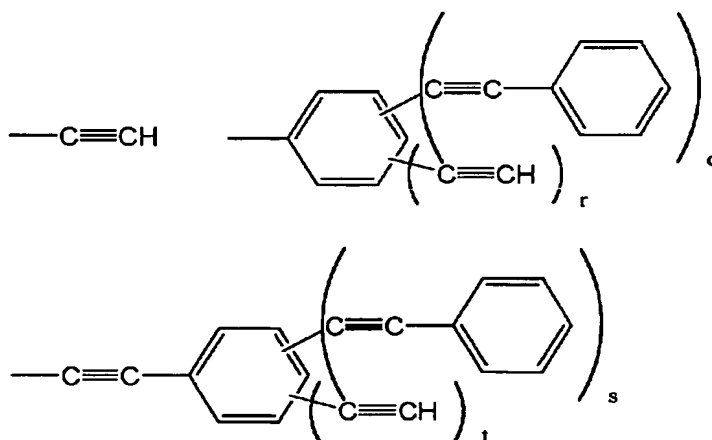


(式中、 Y^2 は、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、または炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 Y^3 は、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、または炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 Y^2 、 Y^3 のいずれかが炭素数2～6のアルケニレン基または炭素数2～6のアルキニレン基であり、 p は1～5の整数であり、 Ar^2 は置換されていてもよいアリール基を表わし、 A は水素原子を表わすか、置換されていてもよいアリール基を表わし、 p が2以上の場合、 Y^3 および A は同一でも異なってもよい。)

【請求項2】 X^1 が、炭素数2～6のアルキニル基、 Y^1 が炭素数2～6のアルキニレン基である式(2)で示される1価の有機基、または Y^2 、 Y^3 のいずれかが炭素数2～6のアルキニレン基である式(3)で示される1価の有機基である請求項1記載の塗布液。

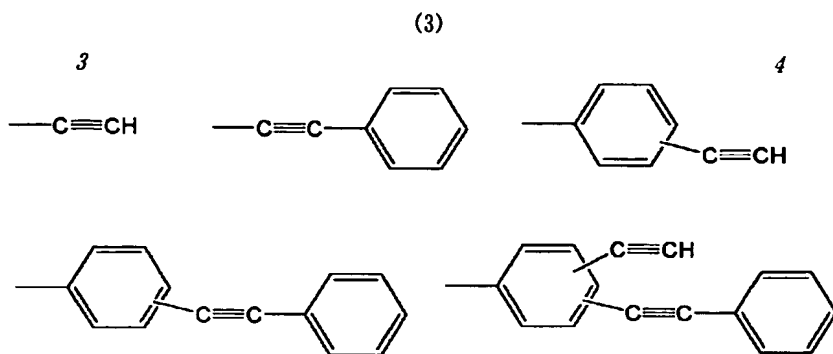
【請求項3】 X^1 が、下記の群から選ばれる1価の有機基である請求項1または2記載の塗布液。

※【請求項4】 X^1 が、下記の群から選ばれる1価の有機基である請求項1～3のいずれかに記載の塗布液。

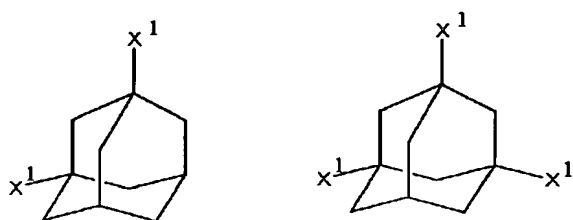


(式中、 q 、 r 、 s 、 t は、それぞれ独立に、0～5の整数を表わし、 $q+r$ は、1～5であり、 $s+t$ は、0～5である。)

【請求項5】 X^1 が、下記の群から選ばれる1価の有機基である請求項1～4のいずれかに記載の塗布液。



【請求項6】式(1)で示される化合物が、下記式から
選ばれる化合物である請求項1～5のいずれかに記載の
塗布液。



(式中、X¹は、前記と同じ基を表わす。)

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の塗布液を
基板に塗布し、熱処理することを特徴とする絶縁膜の形
成方法。

【請求項8】請求項1～6のいずれかに記載の塗布液を
基板に塗布し、熱処理を行い、3次元架橋することを特
徴とする絶縁膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁膜形成用塗布
液に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスは配線微細化に伴
い、電子信号の伝達速度が遅くなる、いわゆる配線遅延
が問題となっている。配線遅延の問題を解決するため
には、配線自体の性能向上、配線間の干渉を低減するな
どの方策が挙げられる。配線間の干渉を低減する方法と
しては、絶縁膜の性能向上が挙げられる。絶縁膜の性能
向上のため、より比誘電率が低い絶縁膜の開発が望まれて
いる。

【0003】比誘電率は、電子分極性に比例することが
知られているので、電子分極率が低い有機材料が注目さ
れている。電子分極率が低い有機材料としては、ベンゾ
シクロブテン系のポリマーが知られているが、該ポリマ
ーの比誘電率は2.6であり(非特許文献1参照)、絶
縁性能は十分なものではなかった。よって、絶縁性能に
優れた絶縁膜を形成し得る塗布液の開発が望まれてい
た。

【0004】

【非特許文献1】ファインケミカル, Vol. 28 (No. 14),
p16, (1999)

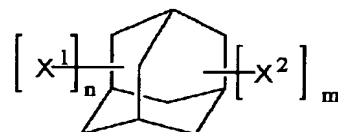
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、比誘
電率が低い絶縁性能に優れた絶縁膜を形成し得る絶縁膜
形成用塗布液を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した
ような問題を解決し得る絶縁膜形成用塗布液を見出すべ
く、鋭意検討を重ねた結果、アダマンタン誘導体及びア
ダマンタン誘導体を重合して得られる樹脂からなる群か
ら選ばれる少なくとも1種を含有してなる塗布液が、比
誘電率が低い絶縁膜を形成し得ることを見出し、本発明
を完成させるに至った。

【0007】即ち、本発明は、式(1)で示される化合
物及び式(1)で示される化合物を重合して得られる樹
脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してな
ることを特徴とする絶縁膜形成用塗布液を提供するもの
である。



(1)

(式中、X¹は、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数
2～6のアルキニル基、式(2)で示される1価の有機
基、または式(3)で示される1価の有機基を表わし、
互いに同一でも異なってもよく、X²は、水素原子
またはハロゲン原子を表わすか、水酸基、炭素数1～6
のアルキル基、炭素数1～6のアルキコシ基、フェノキ
シ基、または置換されていてもよいアリール基を表わ
し、複数の場合は互いに同一でも異なってもよく、
nは2～16の整数を表わし、m=16-nである。)

—Y¹—Ar¹ (2)

(式中、Y¹は、炭素数2～6のアルケニレン基または
炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、Ar¹は置換
されていてもよいアリール基を表わす。)

—Y²—Ar²—(Y³—A)ₚ (3)

(式中、Y²は、直接結合、炭素数1～6のアルキレン
基、炭素数2～6のアルケニレン基、または炭素数2～
6のアルキニレン基を表わし、Y³は、炭素数1～6の
アルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、または

10

20

30

40

50

(4)

5

炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 Y^2 、 Y^3 のいずれかが炭素数2～6のアルケニレン基または炭素数2～6のアルキニレン基であり、 p は1～5の整数であり、 Ar^2 は置換されていてもよいアリーレン基を表わし、 A は水素原子を表わすか、置換されていてもよいアリール基を表わし、 p が2以上の場合、 Y^3 および A は同一でも異なってもよい。))

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の絶縁膜形成用塗布液は、上記式(1)で示される化合物、及び式(1)で示される化合物を重合して得られる樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなる。ここで、 X^1 は、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、上記式(2)で示される1価の有機基、または上記式(3)で示される1価の有機基を表わし、互いに同一でも異なってもよい。 X^1 は、炭素数2～6のアルキニル基、式(2)で示される1価の有機基または式(3)で示される1価の有機基であることが好ましい。炭素数2～6のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ブタジニル基、ヘキセニル基などが挙げられ、二重結合の位置は特に限定されるものではない。炭素数2～6のアルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ヘキシニル基などが挙げられ、三重結合の位置は特に限定されるものではない。

【0009】式(2)で示される1価の有機基の Y^1 としては、例えば、ビニレン基、プロベニレン基、ブテニレン基などの炭素数2～6のアルケニレン基、またはエチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ブタジニレン基などの炭素数2～6のアルキニレン基が挙げられる。

【0010】 Ar^1 は、置換されていてもよいアリール基を表わし、具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、メチルオキシカルボニルフェニル基、アミノフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基、エチルナフチル基、ジエチルナフチル基、トリメチルナフチル基、テトラメチルナフチル基、ペンタメチルナフチル基、ヒドロキシナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基、フェノキシナフチル基、フルオロナフチル基、クロロナフチル基、プロモナフチル基、ヨードナフチル基、ニトロナフチル基、シアノナフチル基、カルボキシナフチル基、メチルオキシカルボニルナフチル基、アミノナフチル基、ビフェニル基、アン

6

トラセニル基などが挙げられる。

【0011】式(3)で示される1価の有機基の Y^2 は、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、または炭素数2～6のアルキニレン基を表わす。炭素数1～6のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ヘキシレン基などが挙げられる。炭素数2～6のアルケニレン基、炭素数2～6のアルキニレン基としては、前記と同じ基が挙げられる。

10 【0012】 Y^3 は、炭素数2～6のアルケニル基または炭素数2～6のアルキニル基を表わす。 p は1～5の整数を表し、 p は1または2であることが好ましい。炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基としては、前記と同じ基が挙げられる。

【0013】 Ar^2 は、置換されていてもよいアリーレン基を表し、具体例としては、フェニレン基、メチルフェニレン基、ジメチルフェニレン基、エチルフェニレン基、ジエチルフェニレン基、トリメチルフェニレン基、テトラメチルフェニレン基、ペンタメチルフェニレン基などのアルキルフェニレン基、メトキシフェニレン基、エトキシフェニレン基などのアルコキシフェニレン基、フルオロフェニレン基、クロロフェニレン基、プロモフェニレン基、ヨードフェニレン基などのハロフェニレン基、メチルナフチレン基、ジメチルナフチレン基、エチルナフチレン基、ジエチルナフチレン基、トリメチルナフチレン基、テトラメチルナフチレン基、ペンタメチルナフチレン基などのアルキルナフチレン基、メトキシナフチレン基、エトキシナフチレン基などのアルコキシナフチレン基、フルオロナフチレン基、クロロナフチレン基、プロモナフチレン基、ヨードナフチレン基などのハロナフチレン基、ヒドロキシフェニレン基、フェノキシフェニレン基、ニトロフェニレン基、シアノフェニレン基、カルボキシフェニレン基、メチルオキシカルボニルフェニレン基、アミノフェニレン基、ナフチレン基、ヒドロキシナフチレン基、フェノキシナフチレン基、ニトロナフチレン基、シアノナフチレン基、カルボキシナフチレン基、メチルオキシカルボニルナフチレン基、アミノナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセレン基などが挙げられる。

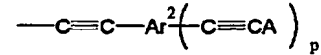
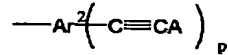
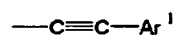
40 【0014】 A は、水素原子または置換されていてもよいアリール基を表わす。置換されていてもよいアリール基としては、前記と同じものが挙げられる。

【0015】 X^1 は、重合時の反応性が高くなるため、炭素-炭素3重結合を含むことが好ましい。 X^1 が炭素数2～6のアルキニル基、 Y^1 が炭素数2～6のアルキニレン基である式(2)で示される1価の有機基または Y^2 、 Y^3 のいずれかが炭素数2～6のアルキニレン基である式(3)で示される1価の有機基であることが好ましい。

50 【0016】 X^1 は下記の群から選ばれる1価の有機基

(5)

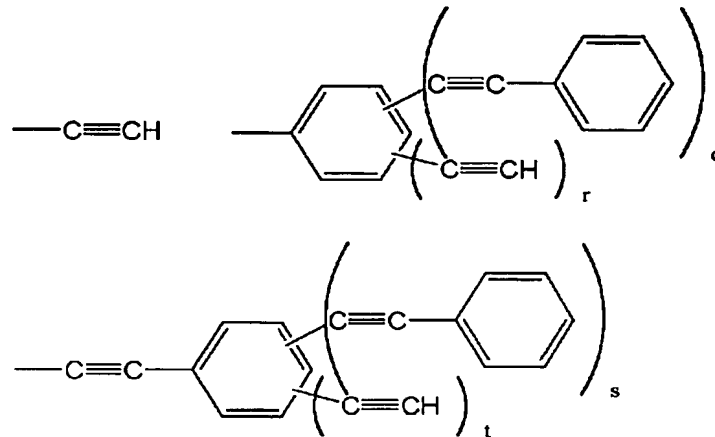
7
であることがより好ましい。



式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 A 、 p は、前記と同じものを表わす。 X^1 が下記の群から選ばれる1価の有機基である場合、アルキニレン基同士が反応し、化学構造が芳香環、ポリビニレン骨格またはポリアセチレン骨格となるため、得られる絶縁膜の機械的強度が高くなり、より好ま*

*しい。

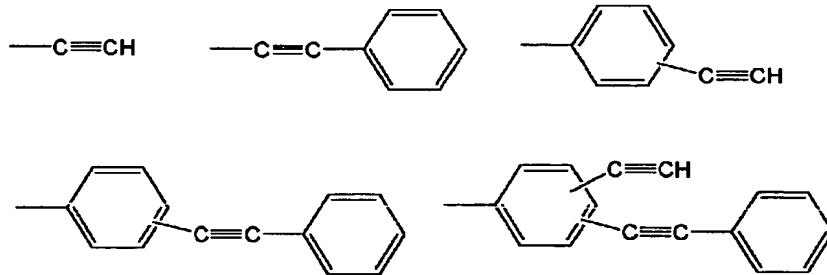
【0017】 X^1 は、分極性が低く、比誘電率が低い絶縁膜が得られるため、下記の群から選ばれる1価の有機基であることがさらに好ましい。



式中、 q 、 r 、 s 、 t は、それぞれ独立に、0～5の整数を表わし、 $q+r$ は1～5であり、 $s+t$ は0～5以下である。

【0018】 X^1 は、下記の群から選ばれる1価の有機基※

※であることが特に好ましい。下記の群から選ばれる1価の有機基は、原料であるアセチレン、エチニルベンゼン、ジフェニルアセチレン、エチニルジフェニルアセチレンの入手が容易であるため、特に好ましい。



【0019】 X^2 は、水素原子またはハロゲン原子を表わすか、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキコシ基、フェノキシ基、または置換されていてもよいアリール基を表わし、互いに同一でも異なってもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等が挙げられる。炭素数1～6のアルキコシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキソキシ基等が挙げられる。置換されていてもよいアリール基としては、例えば、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、

トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基などのアルキルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシフェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、ヨードフェニル基などのアルコキシフェニル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基、エチルナフチル基、ジエチルナフチル基、トリメチルナフチル基、テトラメチルナフチル基、ペンタメチルナフチル基などのアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基などのアルコキシナフチル基、フルオロナフチル基、クロロナフチル基、ブロモナフチル基、ヨードナフチル基などのハロナフチル基、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、フェノキシフェニル基、ニ

(6)

9

トロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、メチルオキシカルボニルフェニル基、アミノフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基、フェノキシナフチル基、ニトロナフチル基、シアノナフチル基、カルボキシナフチル基、メチルオキシカルボニルナフチル基、アミノナフチル基、ビフェニル基、アントラセニル基等が挙げられる X^2 は、水素原子、水酸基、置換されていてもよいアリール基であることが好ましく、より好ましくは水素原子である。また、 n は2～16の整数を表わし、 $m=16-n$ である。

【0020】式(1)で示される化合物のうち、アダマンタンのメチレン基に置換基に X^2 を有する化合物は、例えば、アダマンタンのメチレン基を硫酸、硝酸、発煙硫酸等の強酸で酸化してカルボニル基とし、水素化することにより、 X^2 が水酸基であるものを製造できる。更に、この水酸基を塩素、臭素、ヨウ素等によりハロゲン化することにより、 X^2 がハロゲン原子であるものを製造することができる。該ハロゲン原子と反応可能な炭素数1～6のアルキルリチウム、アリールリチウム、炭素数1～6のアルコール、フェノールを反応させることにより、 X^2 がアルキル基、アリール基、アルコキシ基、フェノキシ基であるものを製造することができる。式

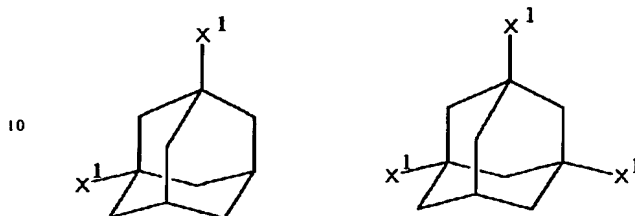
(1)で示される化合物のうち、アダマンタンのメチレン基に置換基に X^1 を有する化合物は、例えば、アダマンタンのメチレン基を硫酸、硝酸、発煙硫酸等の強酸で酸化し、これを塩素、臭素、ヨウ素等によりハロゲン化し、該ハロゲン原子と、エチレン、プロピレン、ブチレン等の炭素数2～6アルケン類、アセチレン、プロピニン等の炭素数2～6のアルキン類に対しては、その不飽和基に結合する水素原子、(2)～(3)式で示される基は、 Y^1 、 Ar^1 、 Y^2 、 Ar^2 に直接結合する水素原子をリチウム等で活性化したものとの反応することにより製造することができる。

【0021】また、式(1)で示される化合物のうち、アダマンタンの橋かけメチン基に置換基 X^1 および/または X^2 を有する化合物は、例えば、アダマンタンの橋かけメチン基を塩素、臭素、ヨウ素等によりハロゲン化し、 X^1-H および/または X^2-H とカップリング反応することにより製造することができ、 X^1-H および/または X^2-H の水素原子をリチウム、アルミニウム、チタン、アンチモン等の金属イオンで活性化させていてもよい。

【0022】前記カップリング反応のなかで、橋かけメチン基に置換基 X^1 を有する化合物を製造する反応は、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化アンチモン、塩化チタン、臭化アルミニウム、臭化スズ、臭化アンチモン、臭化チタン等のルイス酸を触媒として用いることが好ましく、該触媒に加えて t -ブチルクロリド、 t -ブチルプロミド、 t -ブチルヨージド等を共存させることがより好ましい。

10

【0023】出発原料であるアダマンタン誘導体として、アダマンタンが工業的に入手しやすく、アダマンタン分子のメチン基が反応性が高いため、式(1)で示される化合物は下記の化合物であることが好ましい。 X^1 基はアダマンタン1分子に対して2～3個であることが簡便に製造できるため特に好ましい。



【0024】本発明の絶縁膜形成用塗布液は、式(1)で示される化合物、該化合物を重合して得られる樹脂、またはこれらの混合物を有機溶剤に溶解することによって得ることができる。式(1)で示される化合物を重合する方法としては、公知の重合方法を適用することが可能であり、例えば、過酸化ベンゾイル、 t -ブチルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤によるラジカル重合、硫酸、リン酸、トリエチルアルミニウム、塩化タグステン等の触媒によるカチオン重合、リチウムナフタレン等の触媒によるアニオン重合、光照射等の光ラジカル重合などを挙げることができる。重合は、通常、 X^1 同士が反応することにより進行する。得られる樹脂の具体例としては、ポリ(ジエチルアダマンタン)、ポリ(トリエチルアダマンタン)、ポリ(テトラエチルアダマンタン)ポリ(ビス(エチニルフェニル)アダマンタン)、ポリ(トリス(エチニルフェニル)アダマンタン)、ポリ(ビス(ジエチルフェニル)アダマンタン)、ポリ(トリス(ジエチルフェニル)アダマンタン)、ポリ(ビス(エチニルフェニルエチニル)アダマンタン)、ポリ(トリス(エチニルフェニルエチニル)アダマンタン)等が挙げられる。

【0025】用いられる有機溶剤は、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ヘキサノール、2-エトキシメタノール、3-メトキシプロパノール等のアルコール系溶剤；アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル系溶剤；ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、アニソール、フェネトール、ペラトロール等のエーテル系溶剤；メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼ

(7)

11

ン、プロピルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤などが工業的に入手可能であり、安全であるため溶剤として好適であり、これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0026】更に、本発明の絶縁膜形成用塗布液には、式(1)で示される化合物の反応性、塗布性等の性能を損なわない範囲で、ラジカル発生剤、非イオン界面活性剤、フッ素系非イオン界面活性剤、シランカップリング剤などの添加剤を添加してもよい。ラジカル発生剤としては、例えば、 t -ブチルパーオキシド、ベンチルパーオキシド、ヘキシルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。非イオン界面活性剤としては、例えば、オクチルポリエチレンオキシド、デシルポリエチレンオキシド、ドデシルポリエチレンオキシド、オクチルポリプロピレンオキシド、デシルポリプロピレンオキシド、ドデシルポリプロピレンオキシド等が挙げられる。フッ素系非イオン界面活性剤としては、例えば、パーフルオロオクチルポリエチレンオキシド、パーフルオロデシルポリエチレンオキシド、パーフルオロドデシルポリエチレンオキシド等が挙げられる。シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、トリビニルエトキシシラン等が挙げられる。また、本発明の絶縁膜形成用塗布液には、発泡剤を添加してもよく、発泡剤を添加することにより、多孔質の絶縁膜を得ることができる。ここで、用いられる発泡剤としては、例えば、ビニボール、セルラー、ネオセルボン、スパンセル(以上、永和化成製)、ファインブロー(三菱化学製)、ユニフォーム(大塚化学製)等の市販発泡剤、または特開2001-181577号公報に記載の易分解性樹脂などが挙げられる。

【0027】本発明の絶縁膜形成用塗布液は、スピンコーティング法、ローラーコーティング法、ディップコーティング法、スキャン法等の任意の方法により、基板に塗布した後、溶剤を加熱処理で除去することにより絶縁膜を形成することができる。加熱の方法は、特に限定されないが、一般的に使用されているホットプレート加熱、ファーンズを使用した方法、RTP(Rapid Thermal Processor)等によるキセノンランプを使用した照射加熱等を適用することができる。

【0028】加熱処理によって X^I 同士がカップリングし、3次元構造を形成した結果、機械的強度、耐熱性に優れた絶縁膜を形成することが可能となる。加熱処理の温度は、200~450℃が好ましく、より好ましくは250~400℃であり、加熱時間は、通常、1分~10時間である。得られた絶縁膜は、比誘電率2.5以下であることが好ましく、高速演算デバイス用途に有用である。

12

【0029】

【実施例】本発明を実施例に基いてさらに詳細に説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。

【0030】製造例1

300ml 4つ口フラスコにアダマンタン2.72g (20mmol)、 t -ブチルプロミド55.3g (400mmol) 及びジフェニルアセチレン14.2g (80mmol) を仕込み、室温撹拌し、溶解させた。次いで、無水塩化アルミニウム0.53gを少量ずつ、1時間かけて添加した。室温で1時間撹拌後、内温を50℃に昇温し、1時間反応させた。冷却後、塩化メチレン200gで希釈し、20mlの濃塩酸を溶解させた氷水200gに投入した。塩酸層を分液後、塩化メチレン層を飽和食塩水洗浄、水洗を行った。塩化メチレン層を20gまで濃縮し、メタノール200gに投入し、析出した結晶をろ過し、50℃/8時間減圧乾燥を行い、ビス(フェニルエチルフェニル)アダマンタン4.67gを得た。これを固形分が10%になるように溶解した。これを溶液aとする。

【0031】製造例2

200ml 4つ口フラスコにジプロモアダマンタン5.0g (17mmol)、臭化アルミニウム2.3g (9mmol) 及び m -ジプロモベンゼン100mLを仕込み、60℃で10時間撹拌した。冷却後、反応液を濃塩酸10gを溶解させた氷水150gに添加し、撹拌後、水相を除去した。過剰ジプロモベンゼンを減圧蒸留で除去した後、残さに塩化メチレン100mLを添加・溶解させ、水及び食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤をろ別後、エバポレータで塩化メチレンを濃縮し、メタノール100mLを加えて撹拌した。析出した結晶をろ別し、減圧乾燥させた。この結晶6.0gを200mL 4つ口フラスコに仕込み、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム200mg、トリフェニルホスフィン400mg、よう化銅(I)180mg及びトリエチルアミン100mLを加え、70~80℃まで昇温した。トリメチルシリルアセチレン6.7gを1時間かけて滴下し、同温度で4時間反応させた。冷却後、溶媒を留去し、残渣にジエチルエーテル200mLを加え、不溶塩をろ過した。ろ液を1N塩酸、飽和食塩水および超純水で洗浄し、エーテル相を硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤をろ別し、エーテルを留去し、残渣をカラム(固定相:シリカゲル60、展開液:ヘキサン/塩化メチレン)で生成した。主生成物5.9gをメタノール150mL、テトラヒドロフラン100mLに溶解させ、炭酸カリウム0.5gを加え、室温で4時間撹拌した。溶媒を減圧留去し、残渣に塩化メチレン200mL、1N塩酸100mLを加え、撹拌後、塩酸相を除去した。塩化メチレン相を超純水100mLで3回洗浄し、塩化メチレン相から溶媒を留去・減圧乾燥し、ビス(ジエチルフェニル)アダマンタン3.2gを得た。これをアニソールで固形分10%になるように溶解した。これを溶液bとする。

(8)

13

【0032】製造例3

製造例2と同様にビス（ジプロモフェニル）アダマンタンを得、この結晶6.0gを200mL 4つ口フラスコに仕込み、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム200mg、トリフェニルホスフィン400mg、よう化銅

（I）180mg及びトリエチルアミン100mLを加え、70～80℃まで昇温した。エチニルベンゼン8.0gを1時間かけて滴下し、同温度で4時間反応させた。冷却後、溶媒を除去し、残渣にジエチルエーテル200mLを加え、不溶塩をろ過した。ろ液を1N塩酸、飽和食塩水および超純水で洗淨し、エーテル相を硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤をろ別し、エーテルを留去し、残渣をカラム（固定相；シリカゲル60、展開液；ヘキサン／塩化メチレン）で生成した。主生成物にメタノール200mLを加え、攪拌し、析出した結晶をろ過し、減圧乾燥し、ビス

〔（ジフェニルエチニル）フェニル〕アダマンタン5.8gを得た。これをアニソールで固形分10％になるように溶解した。これを溶液cとする。

【0033】製造例4

m-ジプロモベンゼンを1-プロモビフェニルに変えた以外は製造例2と同等の処理を行い、ビス（エチニルビフェニル）アダマンタン0.7gを得た。これをアニソールで固形分10％になるように溶解した。これを溶液dとする。

【0034】製造例5

ジプロモアダマンタンをトリプロモアダマンタンに変えた以外は製造例2と同様な処理を行い、トリス（ジエチニルフェニル）アダマンタン4.5gを得た。これをアニソールで固形分10％になるように溶解した。これを溶液eとする。

【0035】製造例6

トリメチルシリルアセチレンをトリメチルシリルアセチレン3.3g、エチニルベンゼン3.5gの混合物に変えた以外は製造例3と同様の処理を行い、ビス〔エチニル（フェニルエチニル）フェニル〕アダマンタン6.9gを得た。こ*

14

*れをアニソールで固形分10％になるように溶解した。これを溶液fとする。

【0036】製造例7

文献（A.A.Marik et al., J. Polym. Sci. PART A Polym. Chem., Vol. 30, 1747-1757, 1992）記載の方法によりトリエチニルアダマンタンを得た。これを固形分10％になるようにアニソールに溶解し、140～150℃で10時間攪拌し、ポリスチレン換算重量平均分子量4200のポリトリエチニルアダマンタン溶液を得た。これを溶液gとする。

【0037】製造例8

ジプロモアダマンタン5.8g（20mmol）、スチレン10.2g（100mmol）、炭酸カリウム10g及び10％パラジウム／カーボン1.0gをジメチルアセトアミド100mLに溶解し、100℃で8時間反応させた。冷却後、反応液をセライトを通じて、減圧濾過した。ろ液に塩化メチレン250mLを加え、2N塩酸100mLで洗淨し、超純水200mLで3回洗淨し、塩化メチレン相を硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤をろ別後、塩化メチレン相を約40mLになるように濃縮し、これをメタノール500mLに滴下した。析出した結晶をろ別し、減圧乾燥を行い、ビススチリルアダマンタン8.5gを得た。これをアニソールで固形分10％になるように溶解した。これを溶液hとする。

【0038】実施例1～8

製造例1～8で得られたアニソール溶液を0.2μmフィルターでろ過して塗布液を調整した。得られた塗布液を4インチシリコンウェハーに回転数2000rpmでスピンコートした後、150℃で1分間プリバークを行い、更に、表1に示す条件で窒素雰囲気下、加熱処理した。得られた絶縁膜の比誘電率を水銀プローブ法（日本エス・エス・エム SSM495）で測定した。結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

実施例	溶液	加熱条件		比誘電率 (1MHz)
		温度	時間	
1	a	200℃	10min	2.37
2	b	350℃	30min	2.80
3	c	350℃	30min	2.57
4	d	350℃	30min	2.61
5	e	350℃	30min	2.48
6	f	400℃	30min	2.79
7	g	350℃	30min	2.52
8	h	250℃	60min	2.60

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、比誘電率が低い絶縁膜

を形成し得る絶縁膜形成用塗布液を提供することが可能となる。

(9)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マコ-ド (参考)
H 0 1 B 3/44		H 0 1 B 3/44	J
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	A
F タ-ム (参考)	4J038 CN001 CR061 GA12 MA07 NA21 PA19 5F058 AC10 AF04 AG01 AH02 5G305 AA07 AA11 AB10 BA09 CA34 DA22		